

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-115354

(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.Cl.

H01B 12/02
C01G 1/00
C01G 29/00
C22C 5/10
C22F 1/14
H01B 13/00

(21)Application number : 07-272590

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 20.10.1995

(72)Inventor : SATO JUNICHI
NOMURA KATSUMI
NOMOTO AKIRA

(54) OXIDE SUPERCONDUCTING COMPOSITE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high strength oxide superconducting composite material in which metal material is simultaneously strengthened besides oxide superconducting material by heat treating the oxide superconducting material after machining the same which is not heat treated.

SOLUTION: Oxide superconducting composite material using metal material not conducted dispersion strengthening treatment in advance as coating material or base material is machined in such a state easy for machining in which 0.2% proof stress is about 20MPa or more, and breaking elongation is about 1% or more. The same is superconducting heat treated so that the metal material is simultaneously strengthened besides the oxide superconducting material. As the metal material silver base alloy containing one kind or more of Cd, Hf, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zr is used. As an oxide superconductor a Bi group composed of at least Bi, Sr, Ca, and Cu is used. As the composite material tape-like wire rods are used. The superconducting treatment is conducted at a temperature of 700 to 950° C and in an atmosphere of about 0.01 to 10atm of oxygen partial pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-19221

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 02.10.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-115354

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 B 12/02 | Z A A | | H 0 1 B 12/02 | Z A A |
| C 0 1 G 1/00 | | | C 0 1 G 1/00 | S |
| 29/00 | Z A A | | 29/00 | Z A A |
| C 2 2 C 5/10 | | | C 2 2 C 5/10 | Z |
| C 2 2 F 1/14 | | | C 2 2 F 1/14 | |

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-272590

(22) 出願日 平成7年(1995)10月20日

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72) 発明者 佐藤 淳一

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(72) 発明者 野村 克己

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(72) 発明者 野本 明

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(74) 代理人 弁理士 松本 孝

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導複合材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】加工が容易で、しかも安価な高強度酸化物超電導複合材を提供することにある。

【解決手段】予め強化処理が施されていない金属材を被覆材あるいは基材とした酸化物超電導複合材を0.2%耐力、破断伸びがそれぞれ20MPa以上、1%以上の状態、すなわち加工が容易な状態で加工を行い、その後の超電導化熱処理の際に同時に酸化物超電導材以外の金属材を強化する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物超電導体及び金属材からなる酸化物超電導複合材であって、前記金属材が超電導化熱処理によって強化されていることを特徴とする酸化物超電導複合材。

【請求項 2】 金属材が分散強化型の銀基合金である請求項 1 に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項 3】 銀基合金が Cd、Hf、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zr のうちの少なくとも 1 種を 0.01～5 原子%含有する銀基合金である請求項 2 に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項 4】 主たる酸化物超電導体が少なくとも Bi、Sr、Ca 及び Cu からなる Bi 系のものである請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項 5】 主たる酸化物超電導体が Bi-2212 相、Bi-2223 相の少なくともいずれか一方である請求項 4 に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項 6】 複合材がテープ状の線材である請求項 5 に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項 7】 酸化物超電導体と金属材を複合化し、塑性加工を行った後、超電導化熱処理を行う方法において、前記金属材が分散強化処理が施されていない 0.2%耐力が 20MPa 以上、破断伸びが 1%以上の分散強化型の金属材であることを特徴とする酸化物超電導複合材の製造方法。

【請求項 8】 金属材が分散強化型の銀基合金であり、少なくとも一度の超電導化熱処理以前には分散強化処理が施されず、少なくとも一度の超電導化熱処理によって銀合金が分散強化処理される請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 分散強化型銀基合金が内部酸化型の銀基合金であって、少なくとも一度の超電導化熱処理によって銀合金が内部酸化強化処理される請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 銀基合金が Cd、Hf、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zr のうちの少なくとも 1 種を 0.01～5 原子%含有する銀基合金である請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】 超電導化熱処理が温度 700～950℃、酸素分圧 0.01～10atm の雰囲気で行われる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】 銀基合金が Ag-Mg 合金、Ag-Mg-Ni 合金、Ag-Mg-Zr 合金、Ag-Sn 合金の中の 1 種である請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】 複合化がパウダーインチューブ法である請求項 7 ないし請求項 12 のいずれか 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸化物超電導複合材及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸化物超電導材の被覆材や基材としては、超電導体との反応性が少ないところから純銀が一般に用いられている（例えば、第 53 回 1995 年度春季低温工学・超電導学会講演概要集 P77）。

【0003】 しかしながら、純銀は強さが非常に弱いことから、得られた酸化物超電導複合材の強さは弱く、高強度酸化物超電導複合材が待ち望まれている。

【0004】 その一つの手法として、Ag を分散強化型の Ag 合金に置き換えることにより酸化物超電導材を高強度化しようという試みがなされている。例えば、MgO などの微細な酸化物を分散させた Ag-Mg 系分散型合金を用いることである。

【0005】 この場合、予め MgO という微細酸化物を分散させた Ag-Mg 合金を作製し、すなわち高強度 Ag 合金を用意しておき、それを酸化物超電導体と組み合わせて酸化物超電導複合材とする。例えば、高強度 Ag-Mg 合金（分散強化型）中に所望の酸化物前駆体粉末を充填し、押し出し、引抜き、スウェーピングなどの減面加工及び圧延、プレスなどのテープ状加工と、少なくとも 1 回以上の超電導化熱処理を施すことが試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記した技術で高強度酸化物超電導複合材を作製しようという場合、被覆材あるいは基材として使用する金属材の強さが大きいということから大きな加工力が必要である。あるいは伸びが小さいために断線が多い、加工がしづらい、1 回当たりの加工度を小さくとる必要がある。また、焼なまし回数が増えるなどの問題がある。

【0007】 本発明の目的は、加工が容易で、しかも安価な高強度酸化物超電導複合材を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、予め強化処理が施されていない金属材を被覆材あるいは基材とした酸化物超電導複合材を 0.2%耐力、破断伸びがそれぞれ 20MPa 以上、1%以上の状態で、すなわち加工が容易な状態で加工を行い、その後の超電導化熱処理の際に同時に酸化物超電導材以外の金属材が強化され、結果として 0.2%耐力が 50MPa 以上の高強度酸化物超電導複合材が得られるようにすることにある。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明に係る酸化物超電導複合材は、金属材が超電導化熱処理によって強化されているものである。

【0010】 このような複合材を得るために本発明では被覆材あるいは基材として、例えば Ag-Mg 合金、Ag-Mg-Ni 合金、Ag-Mg-Zr 合金、Ag-Sn 合金等の銀基合金であって、強化前の 0.2%耐力が 20MPa 以上、破断伸びが 1%以上の金属材が用いら

れる。

【0011】これは加工時の0.2%耐力が20MPa未満では余りにも機械的強さが小さすぎて加工が難しいためであり、破断伸びが1%未満の場合、断線等が多くなり塑性加工が困難なためである。

【0012】そのような銀基合金を得るためにAgに添加し得る元素としては前記したMg、Ni、Sn、Zrの外にCd、Mn、Ti、Hfを用いることができる。

【0013】これらの元素は内部酸化あるいは粒子成長を抑制する効果があるが、その少なくとも1種の含有量が0.01原子%未満であると、高強度化の効果がなく、5原子%を越えると、酸化物超電導材との反応が著しくなり、超電導特性を大きく劣化させるので、その含有量は0.01~5:原子%の範囲であることが望ましい。分散強化前のそのような銀基合金の引張り強さ、0.2%耐力、伸び等の機械的性質は純銀と殆ど同等である。従って、機械加工、押出し、引抜き、圧延あるいは燃合せ等の加工は容易である。また、伸びは、分散強化後の値より大きいため、1回当たりの加工度が大きくとれ、総加工工程数を少なくすることが可能である。

【0014】そして、加工された複合部材をある酸素雰囲気中で熱処理することにより、超伝導体あるいはその前駆体の超電導化と被覆材あるいは基材の分散強化とが同時に行われ、0.2%耐力が50MPa以上の複合材が得られることになる。

【0015】この場合の熱処理は、酸化物超電導体が超電導化される700~950℃、酸素分圧が0.01~10atmの雰囲気が採用される。

【0016】被覆材あるいは基材としての金属材と酸化物超電導体との複合部材の作製方法としては、パウダーインチューブ法、ジェリーロール法、ディップコート法、ドクターブレード法、溶射法、プラズマ溶射法、スクリーン印刷法、蒸着法、CVD法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法等のいずれでも差支えなく、その構造としては一つの酸化物超電導材と一つの被覆材あるいは基材との組合せに限定されず、複数材及びその他の材料との組合せが採用できる。

【0017】また、酸化物超伝導体の種類としては、少なくともBiを含む2212、2223相、少なくともTlを含む2212、2223、1212、1201、1223、1234相、ReBa₂Cu₃O_y相(Re=Y、La、Nd、Eu、Dy、Gd、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)及びHg系等が挙げられる。

【0018】また、強化の機構としては、分散強化のうち、酸化物分散強化(内部酸化)、酸化物以外の金属間化合物等の析出強化等特に限定されるものではない。

【0019】なお、本発明における複合材は線材、導体あるいはそれらを集合化、複合化した部材等をいい、その応用例としてマグネット、コイル、ケーブル、ブスバー、電流リード、磁気シールド、限流器、永久電流スイ

ッチ等があげられる。

【0020】前記線材の形状としては丸線、平角線、テープ線、単芯線、多芯線、直状線、スパイラル状線、捻線等いずれであってもよい。

【0021】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明する。

【0022】(実施例1)組成としてBi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈が得られるようにBi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃及びCuOの各粉末を混合し、これを大気中で820℃-20時間熱処理した後、それを粉砕してBi-2212相の前駆体粉末を得た。

【0023】次にこの粉末を外径8mm、内径6mm、長さ300mmの分散強化処理を施していないAg-1原子%Mg合金製のパイプ中にタッピング充填して複合ビレットを形成した。この複合ビレットを1回当たりの断面減少率を約20%として直径2.0mmになるまで引抜き加工した。その後、圧延加工により厚さ0.16mm、幅4.3mmのテープ状の複合線材とした。

【0024】得られた複合線材の試料について室温で引張試験を行った。そのときの0.2%耐力は92MPa、破断時の伸びは18%であった。

【0025】前述の複合線材を大気中で880℃-10分保持後、5℃/時間の冷却速度で830℃まで徐冷し、更に1時間保持して炉冷した。

【0026】得られた複合線材の試料について、4.2Kで直流四端子法により臨界電流密度(J_c)を測定した。また、室温で引張試験を行い0.2%耐力を求めた。その結果、J_cは120000A/cm²、0.2%耐力は320MPaであった。また、当該試料を断面研磨して顕微鏡観察した結果、微細なMgOがAg中に分散析出していることが確認できた。

【0027】(比較例1)実施例1で用意したと同じAg-1原子%Mg合金製のパイプを用意し、それに大気中で745℃-4時間の分散強化処理を施した。

【0028】このように強化処理したパイプの外に同一寸法の純Ag製のパイプを用意し、両パイプにそれぞれ実施例1と同様のBi-2212相の前駆体粉末をタッピング充填してそれぞれ複合ビレットを形成した。この複合ビレットについてそれぞれ実施例1と同様の引抜き加工を施した。その結果、予め強化処理を行ったAg-Mgパイプ材では直径5.72mmのところで一度断線し、直径5.12mmでは断線が多発し、その後の伸線加工が行えなかった。

【0029】一方、純Agパイプ材については、直径2.0mmの伸線加工後、圧延により厚さ0.16mm、幅4.3mmのテープ状に加工した。

【0030】得られた複合線材の試料について実施例1と同様の熱処理を行い、更に同様にJ_cと0.2%耐力を求めた。その結果、J_cは130000A/cm²であったが、0.2%耐力は43MPaで強さが不足し

ていた。

【0031】（実施例2）Bi-2212相主相のBi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.9}Ca_{2.2}Cu_{3.1}O_x組成の原料粉末を用意し、その粉末を冷間静水圧プレス法により直径3.9mm、長さ200mmのロッド2本に成形した。

【0032】一方、Ag基合金パイプとして、Ag中に0.12原子%のMgOと0.07原子%のNiOを分散させた強化Ag-Mg-Ni合金からなる外径6mm、内径5mm、長さ200mmのパイプと、MgとNiが酸化されていない、すなわち真空中で溶解・鋳造したAg-0.12原子%Mg-0.07原子%Ni合金から作製した同一寸法のパイプを用意した。

【0033】次に、この2本のパイプにそれぞれ前記ロッドを組み込んだ後、それぞれについて外径0.54mmまで引抜加工した。得られた複合線材を所定の長さで切断し、それを前記と同様のパイプに61芯組み込んで更に外径1mmまで引抜加工し、燃ピッチ7mmで燃った。

【0034】強化Ag-Mg-Ni合金を用いた材料は途中で断線が多発してしましたが、強化されていないAg-Mg-Ni合金を用いた材料は断線が生じなかつた。

【0035】そのため、後者を厚さ0.2mmまで圧延した後、Ar-7%O₂の雰囲気中で825℃-100時間の熱処理した。

【0036】得られた複合線材の試料について、液体窒素中で直流四端子法によりJcを測定すると共に、室温で引張試験を行い0.2%耐力を求めた。その結果、Jcは7800A/cm²、0.2%耐力は110MPaであった。

【0037】また、最終的な試料の断面観察を行った結果*30

| 試料 | Jc (A/cm ²) | 0.2%耐力 (MPa) | 断線回数 (回) |
|----|-------------------------|--------------|----------|
| A | 13000 | 420 | 0 |
| B | 12300 | 410 | 12 |
| C | 11800 | 40 | 0 |

【0043】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば高強度酸化物超電導複合部材を容易に得ること

*果、MgとNiの酸化物がAg中に微細に分散していることが確認された。

【0038】＜実施例3＞TlO_{1.5}、PbO、SrO、BaO、CaO及びCuOを0.5:0.5:1.6:0.4:2:3の割合で混合した粉末を、空气中で820℃-10時間の焼成を2回繰返した後、粉碎して仮焼粉末を用意した。また、この粉末を充填するパイプを次のようにして用意した。

【0039】まず、Arガス中で溶解・鋳造した後成形加工したAg-1.2原子%Sn合金製のパイプ2本を用意した。寸法は外径6mm、内径5mm、長さ300mmである。このうち1本はArガス中で250℃-30分焼なまし処理した。もう1本は大気中で745℃-1時間分散強化処理を行った。更に、同一寸法の焼なまし純Agパイプを用意した。これらの焼なましAg-Snパイプ、分散強化Ag-Snパイプ、焼なまし純Agパイプを順にA、B、Cと称する。

【0040】これらの3本のパイプに別に用意した前述の粉末をそれぞれ充填した後、1回当たりの断面減少率を約20%として外径0.7mmまで引抜加工し、更に圧延で厚さ0.15mmまで加工した。得られた各テープ状材を空气中で845℃-50時間焼成した後、厚さ0.12mmまで圧延し、更に空气中で845℃-50時間焼成した。

【0041】得られた各試料について求めた77KでのJc、室温での0.2%耐力、最終材料が得られるまでの加工中の断線回数を表1に示した。

【0042】

【表1】

ができ、種々の用途に有用な複合部材を安価に提供できる利点がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H01B 13/00

識別記号

565

庁内整理番号

F1

H01B 13/00

技術表示箇所

565D